

This page Is Inserted by IFW Operations
And is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類6 B32B 15/08	A1	(11) 国際公開番号 WO97/35716 (43) 国際公開日 1997年10月2日(02.10.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00966 (22) 国際出願日 1997年3月24日(24.03.97) (30) 優先権データ 特願平8/95828 1996年3月27日(27.03.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 Tokyo. (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 駒井正雄(KOMAI, Masao)[JP/JP] 谷口 歩(TANIGUCHI, Ayumu)[JP/JP] 志水慶一(SHIMIZU, Keiichi)[JP/JP] 田辺純一(TANABE, Jun-ichi)[JP/JP] 白井伸二(SHIRAI, Shinji)[JP/JP] 〒744 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi. (JP) (74) 代理人 弁理士 太田明男(OHTA, Akio) 〒100 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo. (JP)		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN-COATED ALUMINUM ALLOY PLATE, AND PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板、その製造方法及び製造装置 (57) Abstract A thermoplastic resin-coated aluminum alloy plate having so high a processing adhesion that the laminated thermoplastic resin layer is not separated therefrom even when the plate is subjected to a severe forming process in which the plate is deep-drawn, stretched and then ironed. A process and an apparatus for producing the same are also disclosed. An aluminum alloy plate is treated with an alkali solution and an acid solution in order so as to put the surface of the plate in a special condition. The resultant plate is subjected to anodic electrolysis using a direct current in an acid solution containing one or more of inorganic acid, such as sulfuric acid and an organic acid, such as carboxylic acid or hydroxy carboxylic acid. Alternatively, the resultant plate is subjected to a treatment using hot water of above 60 °C, boiling water, or water vapor so as to form a uniform hydration oxide film of 2-10 nm in thickness. The alloy plate is coated with a thermoplastic resin. This enables the thermoplastic resin-coated aluminum alloy plate to have so high a processing adhesion that permits the plate to withstand a severe forming process. <div style="text-align: right; font-family: cursive;">GB 2329608</div>		

(57) 要約

深絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施すような厳しい成形加工を施しても、積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない優れた加工密着性を有する熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板およびその製造法と製造装置を提供することを目的とする。

このため本発明では、アルカリ溶液による処理、酸溶液による処理を順次施し、アルミニウム合金板の表面を特定の表面状態とした後、硫酸などの無機酸、カルボン酸、オキシカルボン酸などの有機酸の1種以上を含む酸溶液中で、直流を用い陽極電解し、厚さが2～10 nmの均一な陽極酸化皮膜を形成させるか、あるいは60℃以上の温水、沸騰水あるいは水蒸気により厚さが2～20 nmの均一な水和酸化皮膜を形成させたアルミニウム合金板に熱可塑性樹脂を積層する。この結果、本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板は、厳しい成形加工にも耐える優れた加工密着性を有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	EE	エストニア	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バハマ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	KR	韓国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
CC	ココス（キリン）	KG	キルギス	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CD	コンゴ民主共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CE	セイシェル	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明 細 書

熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板、その製造方法及び製造装置

5 技術分野

本発明は、主に缶用素材への適用を目的とした熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法および製造装置に関する。より詳細には加工性、加工密着性、耐食性、耐衝撃加工性に優れ、かつ保香性にも優れ、缶蓋や絞り缶などの一般的な缶用素材としてだけでなく、絞りしごき缶、絞り加工後、ストレッチ加工を施した缶、絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施した缶など
10 厳しい加工性、加工密着性およびレトルト処理後の密着性等が要求される缶用途に用いられる、熱可塑性樹脂で被覆したアルミニウム合金板の製造方法および製造装置に関する。

15 背景技術

熱可塑性樹脂、例えば、ポリエステル樹脂を積層したアルミニウム合金板はすでに缶蓋用などに用いられている。しかし、積層された熱可塑性樹脂層とアルミニウム合金板との密着性が不十分であると、成形加工中に熱可塑性樹脂層が剥離したり、密着性が不十分な箇所より腐食が進行することがある。この密着性はアルミニウム合金板の成形加工性、積層される熱可塑性樹脂層の特性にも影響されるが、アルミニウム合金板の表面状態にも大きく影響される。そこでアルミニウム合金板と熱可塑性樹脂層あるいは塗膜との密着性を向上させるため、従来から
20 以下のような表面処理がアルミニウム合金板に施されている。

- (1) アルミニウム合金板にリン酸系またはクロム酸系の化成処理を施す方法。
- 25 (2) 熱硬化性樹脂系のプライマーを熱可塑性樹脂フィルム of 片面あるいはアルミニウム合金板に塗布する方法。
- (3) アルミニウム合金板をクロム酸を含む溶液を用い、表面に径 2000 オングストローム以上、深さ 5 μ m 以下の微細孔の孔占有面積率が 5 ~ 60 % の陽極酸化皮膜を形成させる方法 (特開平 3-44496 号公報)。

(4) アルミニウム合金板を洗浄後、大気中で250～650℃の温度範囲で2時間以上加熱し、20オングストローム以上の酸化皮膜を形成させる方法（特開平6-272015号公報）。

5 (5) アルミニウム合金板を洗浄後、アルカリ溶液中で交番波形で電解処理し、膜厚500～5000オングストロームの枝分かれしたマイクロポアーを有する酸化皮膜を形成する方法（特開平6-267638号公報）。

しかし、(1)のリン酸系またはクロム酸系の化成処理方法は、処理液に主としてリン酸塩、クロム酸塩、フッ素化合物等を用い、形成される化成処理皮膜は塗料密着性の向上に効果があり、一般的に用いられているが、処理液の排水には
10 環境汚染防止のため莫大な排水処理設備を必要とし、環境保全の面から好ましくない。また、(2)の接着プライマーを塗布する方法は、プライマー塗布によるコストアップだけでなく、塗布焼き付け工程が別に必要であり、生産性の面から好ましくない。さらに有機溶剤の排気処理設備も必要である。(3)のクロム酸溶液を用い特定の微細孔を有する陽極酸化皮膜を形成させる方法は陽極酸化皮
15 膜の形成に長時間を要し、生産性の点から好ましくないだけでなく、厳しい加工を施した時、積層された熱可塑性樹脂層が剥離することがある。さらに環境汚染防止のため排水処理設備が必要である。(4)の大気中で長時間加熱し、酸化皮膜を形成する方法は、(3)の方法と同様に厳しい成形加工を施すと積層された熱可塑性樹脂層が剥離し、その上、酸化皮膜の形成に長時間を要し、生産性の面
20 から好ましくない。また、(5)のアルカリ溶液中で交番電流を用い電解し、500～5000オングストロームの酸化皮膜を形成する方法は、短時間の電解で連続的に表面処理可能であり、積層された樹脂フィルムの加工密着性に効果があるとはいえ、樹脂フィルムを積層後、絞り加工を施し、ついでストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施すと、積層された樹脂フィルムが剥離し、加工密着
25 性が十分といいがたく、厳しい成形加工に耐えない。

本発明が解決しようとする課題は、上記に示すような従来の表面処理を施したアルミニウム合金板に比較し、より厳しい成形加工でも積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない優れた加工密着性を有し、さらに100～130℃という高温の水蒸気で処理（レトルト処理）を施しても積層された熱可塑性樹脂層が剥離しな

- い優れたレトルト処理後の密着性も有する、熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法およびその製造装置を提供することにある。具体的には、深絞り加工し、ついでストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施しても積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない加工密着性の優れたアルミニウム合金板を低コストで
- 5 提供することにある。また、環境汚染の少ない、高速生産可能な製造方法およびその製造装置を提供することにある。

発明の開示

- 本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板は、アルミニウム合金板をアルカリ溶液で処理し、続いて酸溶液で処理し、その表面状態を比表面積増加率が3
- 10 ～30%であるようにし、ついで陽極酸化処理を施し、さらにそのアルミニウム合金板の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂を積層したことを特徴とし、この陽極酸化処理により形成される酸化皮膜の厚さは2～10nmであることが望ましい。

- さらに、陽極酸化処理に代わり水和酸化皮膜形成処理を施すことも好ましく、
- 15 アルミニウム合金板にアルカリ溶液処理、酸溶液処理を施し、その表面状態を比表面積増加率が3～30%であるようにし、ついで60℃以上の温水、沸騰水あるいは水蒸気による水和酸化皮膜形成処理を施し、さらにそのアルミニウム合金板の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂を積層することを特徴とする。この水和酸化皮膜形成処理により形成される水和酸化皮膜の厚さは、2～20nmであるこ
- 20 とが望ましい。

- このような熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の表面には、アルカリ溶液による処理、酸溶液による処理後に微細孔が形成されており、その微細孔の直径が50～3000nm、最大深さが1000nm以下であり、微細孔の占有面積率が10～95%であることが望ましく、微細孔が、平均直径：200～900nm、深さ：直径の1/2よりも浅く、アルミニウム合金表面から板厚方向に形成
- 25 されていることが望ましい。

また、熱可塑性樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート単位を主体とする共重合ポリエステル樹脂、ブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル樹脂、あるいはこれらのブレンド又は多層化した複合樹脂

であることが好ましい。

さらに、被覆する熱可塑性樹脂は、上層及び下層がポリエステル樹脂であり、中間層がポリエステル樹脂にビスフェノールAポリカーボネート樹脂をブレンドした複合樹脂であるか、又はビスフェノールAポリカーボネート樹脂とした多層樹脂も好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法は、帯状のアルミニウム合金板を、アルカリ水溶液で連続的に処理し、水洗後、酸水溶液で処理し、水洗後、陽極酸化処理あるいは水和酸化皮膜処理を施し、水洗、乾燥後、ひきつづき熱可塑性樹脂を積層することを特徴とする。そして、アルカリ溶液が主成分としてアルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩およびホウ酸塩の中から選ばれた1種または2種以上を10～200 g/l 含んだ水溶液であり、酸溶液が、主として硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、カルボン酸およびオキシカルボン酸の中から選ばれた1種または2種以上を10～300 g/l 含んだ水溶液であることが望ましく、前記カルボン酸がシュウ酸および酢酸、オキシカルボン酸がクエン酸、酒石酸および乳酸であることが好ましい。また、アルカリ溶液による処理がアルカリ溶液への浸漬処理あるいはアルカリ溶液のスプレー処理であり、酸溶液による処理が酸溶液への浸漬処理あるいは酸溶液のスプレー処理であることが望ましい。

陽極酸化処理に関しては、主成分として10～100 g/l の硫酸、リン酸、カルボン酸およびオキシカルボン酸の中から選ばれた1種または2種以上含む酸性溶液を用い、温度30～80℃、電流密度2.5～50 A/dm²の条件で処理することが望ましい。

本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造装置は、アルカリ溶液処理槽、水洗槽、酸溶液処理槽、水洗槽、陽極酸化処理槽、水洗槽、乾燥装置および熱可塑性樹脂を積層する設備を順次直列に配設したことを特徴とする。また、陽極酸化処理槽あるいは陽極酸化皮膜処理槽とそれに続く水洗槽の代わりに水和酸化皮膜形成処理槽を配置したことを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

アルミニウム合金板を、水酸化ナトリウムなどを主成分としたアルカリ溶液あるいは界面活性剤を含むアルカリ溶液中に浸漬するか、あるいは該アルカリ溶液をスプレーし、水洗後、硫酸などの酸溶液中に浸漬するか、あるいは該酸溶液をスプレーし、水洗後、さらに硫酸などの無機酸、カルボン酸、オキシカルボン酸などの有機酸などの酸溶液を用い、短時間陽極酸化処理を施し、水洗、乾燥後、
5 積層される熱可塑性樹脂の融点以上の温度に加熱し、熱可塑性樹脂を公知のフィルム積層法あるいは溶融樹脂押し出し積層法により積層することにより、深絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施すような厳しい加工を施しても積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない優れた加工密着性を有する熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を得られることがわかった。同様に、短時間陽極酸化処理に代わり、水和酸化皮膜形成処理を施しても同様の効果が得られる。
10

以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明において用いられるアルミニウム合金板は、本発明の目的とする深絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施すような厳しい成形加工ができるアルミニウム合金板であ
15 れば、特に限定することはないが、コスト、加工性の点から缶用に多用されている板厚0.20～0.35mmの3000系、および5000系のアルミニウム合金板が好ましい。本発明で用いられるアルミニウム合金板はその少なくとも片面に熱可塑性樹脂を積層後、成形加工されるので、絞りしごき缶（Drawn & Ironed Can、D I 缶）用に用いられるアルミニウム合金板のように表面の固体潤滑性まで考慮する必要はなく、表面の電解エッチング性、表面処理性等、積層される熱可塑性樹脂との加工密着性を考慮し選択すればよい。
20

ついで、熱可塑性樹脂が積層される基板となるアルミニウム合金板の表面状態について説明する。本発明において、アルミニウム合金板はアルカリ溶液による処理および酸溶液による処理により、アルミニウム合金板の表面を比表面積増加
25 率が3～30%の表面状態にした後、厚さ2～10nmの均一な酸化皮膜を形成する陽極酸化処理を施すことによって、特定の表面を有するアルミニウム合金板を得ることができ、厳しい成形加工を施しても積層された熱可塑性樹脂層が剥離せず、かつレトルト処理にも耐える、優れた密着性を有するアルミニウム合金板が得られる。かりに、アルカリ溶液による処理、酸溶液による処理だけでも上記

の範囲内の比表面積増加率を有する表面にすることも可能であり、本発明の目的とする厳しい成形加工でも、積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない優れた加工密着性を有するアルミニウム合金板を得ることができるが、レトルト処理後の密着性が劣り、コーヒー飲料、茶系飲料など充填後レトルト処理される缶用に用いることはむずかしい。同様に、陽極酸化処理に代わり、厚さ2～20 nmの水和酸化皮膜を形成させる水和酸化皮膜形成処理を施すことによっても、同様の効果が得られる。薄く、均一な陽極酸化皮膜、あるいは水和酸化皮膜の形成が積層された熱可塑性樹脂層のレトルト処理後の密着性に効果がある理由はよくわからないが、レトルト処理時の高温の水蒸気によって、熱可塑性樹脂層との接着界面が変化しないためと考えられる。

陽極酸化処理あるいは水和酸化皮膜形成処理に先んじて施されるアルカリ溶液による処理、および酸溶液による処理によって形成されるアルミニウム合金板の表面状態は、例えば、後記する原子間力顕微鏡による測定で特定することができる。具体的には、アルミニウム合金板の表面上の任意の5点を測定し、比表面積増加率が3～30%、より好ましくは4～20%であれば、本発明の目的とする厳しい成形加工が施されても、積層された熱可塑性樹脂被覆層が全く剥離しない、優れた加工密着性を有するアルミニウム合金板を得ることができる。さらに、形成される微細孔の直径が50～3000 nm、最大深さが1000 nm以下であり、微細孔の占有面積率が10～95%であることが好ましく、微細孔の直径が50～1200 nm、最大深さが600 nm以下であり、微細孔の占有面積率が20～90%であることがより好ましい。また、微細孔の平均直径は200～900 nmであることが好ましい。

この積層された熱可塑性樹脂層とアルミニウム合金板の表面との加工密着性には、ミクロ的にみたアルミニウム合金板の表面状態が非常に重要であり、従来一般的に行われている機械的方法により粗面化された表面も電解エッチングにより粗面化された表面も積層される熱可塑性樹脂層との加工密着性に効果があるが、本発明の目的とする厳しい成形加工を施すと積層した熱可塑性樹脂層は剥離する。この原因はよくわからないが、これらの処理では、深い凹部や直径の1/2を越える深さを有する孔が形成し、熱溶解した熱可塑性樹脂がアルミニウム合金板表

面の粗さの谷となる部分に十分入らず、アンカー効果が十分でないためと考えられる。すなわち、主として孔の深さが直径の $1/2$ よりも浅い微細孔を、アルミニウム合金表面から板厚方向に形成させることが重要である。そうすることにより、微細孔の底まで十分に熱可塑性樹脂層が入り込み、十分なアンカー効果が得られるために、厳しい成形加工後も熱可塑性樹脂層とアルミニウム合金板が優れた密着性を示すと考えられる。すなわち、熱可塑性樹脂によって被覆されるアルミニウム合金板の表面状態は、一定の表面積を持ったものが熱可塑性樹脂層との優れた密着性を確保するために必要なのである。ここでいう表面積とは、従来概念である触針試験法で測定した表面粗さなどの概念と異なり、極微小なナノメーターオーダーの凹凸が形成された表面状態の表面積、いわゆる表面活性度なる概念に近似している。

さらに、本発明において、アルミニウム合金板の表面を上記のようにアルカリ溶液による処理、および酸溶液による処理により特定の表面状態にした後、陽極酸化処理により、その最表面に $2 \sim 10 \text{ nm}$ の薄い均一な酸化皮膜をすることによって、厳しい成形加工を施しても積層された熱可塑性樹脂層が剥離せず、かつレトルト処理にも耐える、優れた密着性を有するアルミニウム合金板が得られる。しかし、陽極酸化皮膜が厚い場合には、成形加工を施した時に陽極酸化皮膜に多数のクラックが生成し、熱可塑性樹脂層が剥離するため、実用に適さない。同様に、陽極酸化処理に代わり、厚さ $2 \sim 20 \text{ nm}$ の水和酸化皮膜を形成させる水和酸化皮膜形成処理を施すことによって、同様の効果が得られる。なお、この薄い水和酸化皮膜は、XPS (X線光電子分光法) 測定によると、 $\text{Al}-\text{O}$ 結合を示す Al 酸化物を一部含んだ、 $\text{Al}-\text{OH}$ 結合を示す Al 水和酸化物である。水和酸化皮膜の方が陽極酸化皮膜の2倍の厚さまで、厳しい成形加工を施しても積層された熱可塑性樹脂層が剥離せず、かつレトルト処理にも耐える優れた密着性を有するアルミニウム合金板が得られる理由は明らかではないが、皮膜の構造の違いによるものと考えられる。すなわち、陽極電解により積極的に Al を酸化させ形成した陽極酸化皮膜に比較して、 $\text{Al}-\text{OH}$ 結合を示す水和酸化皮膜の方が加工時に皮膜中にクラックが生成し難く、厚さ 20 nm まで加工密着性に優れた効果を示すためと考えられる。また、 $\text{Al}-\text{OH}$ の水酸基と熱可塑性樹脂層との

間に水素結合や共有結合に代表される強固な結合が生じるため、20 nmの厚さまで加工密着性に優れるものと考えられる。なお、陽極酸化皮膜層の厚さは2～10 nm、水和酸化皮膜の厚さは2～20 nmと薄く均一であるため、陽極酸化処理前後あるいは水和酸化皮膜形成処理前後で、比表面積増加率、微細孔の直径、深さおよび孔占有面積率の値に変化はほとんど認められない。

本発明において、アルミニウム合金板の比表面積増加率とは、凹凸の全くないと仮定した場合の測定サンプルの面積（投影面積）を基準にして、アルカリ溶液による処理、ついで酸溶液による処理が施されたサンプルを測定したもの（実面積）との比を求め、その増加分を百分率で表したものである。実際の測定に際しては、サンプルの表面をデジタル・インストルメント（Digital Instruments）社製の原子間力顕微鏡「ナノスコープIIIa」で、サンプル表面の5 μm角の領域を1ライン当たり512画素数で測定した。測定視野を変えて5ヶ所を測定し、その平均値を実表面積（分子）Aとし、サンプル表面が完全に平坦とした時の測定対象投影面積（分母＝基準）Bに対する比の増加分を百分率で求め、比表面積増加率C% = $(A/B - 1) \times 100$ と定義した。

本発明において、このような方法で測定した、アルカリ溶液および酸溶液による処理後のアルミニウム合金板の比表面積増加率が3～30%の範囲、より好ましくは4～20%の範囲にすることが、積層される熱可塑性樹脂層との加工密着性の向上のために著しい効果があり、厳しい成形加工でも剥離しない優れた加工密着性を得るのに必要であることはすでに記したが、この比表面積増加率が3%未満では、表面にアンカー効果があるほどの凹部が形成されていないため、積層される熱可塑性樹脂層との加工密着性にほとんど効果がない。また、この比表面積増加率が30%を越えると、形成される微細孔の最大深さが著しく大になり、かえって加工密着性に逆効果となり好ましくない。

さらに、本発明においては上記の比表面積増加率だけでなく、形成される微細孔の直径、最大深さ、微細孔の占有面積率および平均直径も上記のような特定の範囲にすることが好ましいことを記したが、これらの限定理由も同様である。すなわち、微細孔の直径が50 nm未満、微細孔占有面積率が10%未満では、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性には効果がなく、微細孔の直径が3000

nmより大きく、最大深さが1000nmより大きく、微細孔占有面積率が95%より大きい場合は、ミクロ的にみても表面が粗面化されすぎ、凹部に十分溶融した熱可塑性樹脂が入り込まないため、十分なアンカー効果が得られず、加工密着性が低下するおそれがあり好ましくない。平均直径に関しては、200nmより小さい場合は積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性への効果が少なく、900nmより大きい場合は表面の粗面化傾向が強くなるため好ましくない。ところで、微細孔の直径、深さおよび占有面積率の間には関係があり、直径が大きくなれば深さも増す傾向がある。また、孔を多く形成させた場合、すなわち占有面積率を大きくすると、直径および深さが増す傾向がある。なお、実際の測定に際しては、サンプル表面に基準となるしるしを5ヶ所つけた後、先に示した比表面積増加率に加えて、最大深さを原子間力顕微鏡により求めた。最大深さと直径の間には相関があるため、視野内の最大直径の微細孔を垂直方向に切断する縦断面をとり、その深さを測定し、最大深さとした。本測定に先立って予備測定として直径が大きい方から3個の孔を選び、その深さを比較したところ、最も孔の直径が大きいものが深さも最も大きく、最大深さを求める妥当な測定方法と考えられた。さらに、微細孔の直径および占有面積率に関しては、サンプル表面につけたしるしを基準として、原子間力顕微鏡で測定した視野と同一視野の二次電子線像を走査型電子顕微鏡により撮影した後、その二次電子線像を入力画像として、東芝製の画像解析装置「TOSPIX-U」で、微細孔の直径、厳密に言えば孔が真円でないため円相当直径、平均直径および微細孔の占有面積率を求めた。

つぎに本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法について説明する。まず、アルカリ水溶液による処理には、アルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩およびホウ酸塩の中から選ばれた1種、または2種以上の化合物を主成分とする水溶液、あるいは界面活性剤を含むこれらのアルカリ水溶液が用いられる。アルカリ水溶液による処理の主目的は、アルミニウム合金板の表面に付着している油分を除去するとともに、表面に形成されている酸化皮膜を溶解除去することにある。時には多少表面がエッチングされることもある。界面活性剤の添加は、アルミニウム合金板のアルカリ水溶液による濡れ性および脱脂性を改良でき、好ましい。用いる化合物の濃度は

- 10～200 g/lの範囲が好ましく、30～100 g/lの範囲がより好ましい。また、アルカリ水溶液の温度は30～80℃が好ましく、45～60℃の範囲がより好ましい。処理方法としてはアルミニウム合金板を、このアルカリ水溶液あるいは界面活性剤を添加したアルカリ水溶液中に浸漬するか、あるいはこの
- 5 アルカリ水溶液をアルミニウム合金板にスプレーする方法を用い、かつ、その処理時間も1～30秒という短時間で十分であり、3～15秒の範囲がより好ましい。このアルカリ水溶液中で直流電解または交流電解を施すことも考えられるが、この方法は電解設備を必要とし、コストの面から好ましくない。また、局部的に穿孔が進行することがあり、本発明の表面状態を有するアルミニウム合金板を得
- 10 る方法として適していない。用いるアルカリ化合物の濃度が10 g/l未満あるいはアルカリ水溶液の温度が30℃未満であると、アルミニウム合金板表面に存在する油分の除去、および酸化皮膜を十分除去するのに長時間を要し、本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の連続生産性を阻害するので好ましくない。また、アルカリ化合物の濃度が200 g/lより大きく、アルカリ水溶液の温度
- 15 が80℃を越える場合は、アルミニウム合金板の表面に存在する油分および酸化皮膜は容易に除去されるが、アルミニウム合金板表面の溶解が促進され、板厚減少をもたらす、経済的に好ましくない。時には局部的にエッチングされることもあり、本発明において必要とする表面状態を有するアルミニウム合金板が得られないことがあり、好ましくない。一般に高濃度のアルカリ水溶液を用い、高温で
- 20 処理する場合、短時間の処理で十分であり、低濃度のアルカリ水溶液を用い、低温で処理する場合には、長時間の処理が必要であり、本発明においては、アルカリ水溶液の濃度、温度、処理時間は特定された範囲内において適宜選択される。

- ついで水洗後、施される酸水溶液による処理について説明する。酸水溶液による処理には、硫酸、硝酸、塩酸およびリン酸の中から選ばれた1種または2種以
- 25 上の酸を主成分とする水溶液を用いることが好ましい。カルボン酸、オキシカルボン酸等も本発明の酸性溶液による処理に用いることも可能であるが、コスト面から好ましくないだけでなく、硫酸等の無機酸に比較し、化学的酸素要求量(COD)も高く、排水処理にも余分なコストがかかり好ましくない。酸水溶液による処理の目的は、アルカリ処理によって表面に残存するスマットを除去すると同

時に、本発明で必要とするアルミニウム合金板の表面状態を、比表面積増加率が3～30%で、かつ直径が50～3000nm、最大深さが1000nm以下の微細孔を有し、この微細孔占有面積率が10～95%にすることにあり、用いる無機酸の濃度は10～300g/lの範囲が好ましく、30～150g/lの範囲がより好ましく、また、酸水溶液の温度は5～60℃の範囲が好ましく、15～40℃の範囲がより好ましい。処理方法としては、アルカリ水溶液で処理されたアルミニウム合金板をこの酸水溶液中に浸漬するか、あるいはこの酸水溶液をアルミニウム合金板にスプレーする方法を用い、かつその処理時間も1～30秒という短時間で十分であり、3～15秒の範囲がより好ましい。処理時間がさらに長時間でも本発明の特徴とする表面状態を得るのに特に支障はないが、アルミニウム合金板の板厚減少をもたらすとともに、本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の高速連続生産に適していない。この酸水溶液を用い、直流電解または交流電解でアルミニウム合金板の表面をエッチングする方法もあるが、電解による方法では、表面が局部的にエッチングされ、所望の表面状態は得られないだけでなく、電解設備を必要とし、経済的にも好ましくない。無機酸の濃度が10g/l未満、あるいは酸水溶液の温度が5℃未満であると、所望の表面状態を得るのに長時間を要し、本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の連続生産性を阻害するので好ましくない。また、無機酸の濃度が200g/lを越えても本発明の特徴である表面状態を得るには特に支障はないが、連続処理によって持ち出される酸水溶液の量が増加し、経済的に好ましくない。また、酸水溶液の温度が高温になるにしたがい、加熱による経済的な損失が大になるだけでなく、発生するミストによる設備の腐食性も増大するので好ましくない。

ついで、酸溶液で処理されたアルミニウム合金板は、酸溶液を用いて陽極酸化処理される。陽極酸化処理にはアルミニウム合金板を上記の表面状態にエッチングするために用いられる酸と同様な酸が用いられる。アルミニウム合金板を上記の表面状態にエッチングする酸溶液と陽極酸化処理に用いる酸溶液の種類が異なる場合は水洗が必要であるが、同一種類、同一濃度の場合には、水洗を施す必要はない。したがって、同一種類、同一濃度の酸溶液を用い、連続生産時には縦型処理槽の下りパスで上記のエッチング処理を施し、上りパスで陽極酸化処理を施

す方法がもっとも効率的な方法である。

陽極酸化処理を施さずに、酸溶液で処理後、水洗、乾燥し、ついで熱可塑性樹脂を積層しても、本発明の目的とする、厳しい成形加工を施しても積層した熱可塑性樹脂層は剥離しない優れた加工密着性を有する熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板は得られる。例えば、深絞り加工し、ついでストレッチ加工を施し、さらにしごき加工によって得られる薄肉化深絞り缶においても、積層された熱可塑性樹脂層は剥離しない。しかしながらこの缶に内容物を充填し、100～130℃という高温の水蒸気で殺菌処理（レトルト処理）を施すと、厳しい成形加工部の熱可塑性樹脂層が剥離することがある。

- 10 一方、本発明の特徴である陽極酸化処理により、薄くかつ均一な陽極酸化皮膜の形成によって、レトルト処理後でも積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない優れた密着性を有する熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板が得られる。すなわち陽極酸化処理の目的は、薄くかつ均一な陽極酸化皮膜の形成による、レトルト処理後の積層された熱可塑性樹脂層の優れた密着性を確保することにある。薄く、
- 15 均一な陽極酸化皮膜の形成が積層された熱可塑性樹脂層のレトルト処理後の密着性に効果がある理由は明確でないが、レトルト処理時の高温の水蒸気によって熱可塑性樹脂層との接着界面が変化しないためと考えられる。

- 陽極酸化処理により形成される陽極酸化皮膜は、薄くかつ均一であることが、積層される熱可塑性樹脂層が厳しい成形加工でも剥離せず、かつレトルト処理後
- 20 でも剥離しない優れた密着性を確保するために不可欠であるが、その厚さは、2～10 nmの範囲が好ましく、厚さ4～8 nm程度がより好ましい。厚さが2 nm未満では、微細孔の凹部も含め、均一な陽極酸化皮膜で被覆されず、陽極酸化皮膜を形成した効果がほとんどなく、また厚さが10 nmを越えると、厳しい成形加工を施した時、陽極酸化皮膜に亀裂が入り、積層された熱可塑性樹脂層の剥離を促進し、かえって逆効果となるので好ましくない。なお、陽極酸化皮膜層の
- 25 厚さ測定には、XPS、走査型オージェ分光分析装置による深さ方向分析、あるいは、エッチング速度を低く設定したグロー放電発光分析装置の使用が適当である。

一般に、アルミニウム合金板表面に陽極酸化皮膜（一般にアルマイトと呼ばれ

- る)を形成させる方法には、アルカリ性溶液中、酸性溶液中または中性溶液中で直流電解または交流電解する方法など多くの方法が知られており、その目的は、耐食性、耐疵つき性の向上、表面の着色などが主体で、その表面にさらに塗装あるいは樹脂を積層することを目的とするものは少ない。すなわち、アルマイト処理は成形加工されたアルミニウム合金に施されるのが一般的であり、アルマイト自体の成形加工性は必要としないので、かなり厚い皮膜が形成される。一方、本発明は、熱可塑性樹脂を積層し、さらに厳しい加工が施され、さらにレトルト処理される用途に用いられる熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の連続高速製造方法の開発を目的としており、アルミニウム合金板の表面に形成される陽極酸化皮膜には、従来のアルマイトと異なり、積層される熱可塑性樹脂層の優れた加工密着性、レトルト処理後も優れた密着性が要求され、その上、短時間処理が可能で、連続処理性に適した経済的な方法が要求される。これらの要求に適した陽極酸化処理には、上記の酸溶液による処理に用いられる酸溶液を用いて、直流電解で陽極酸化する方法が、得られる特性、経済性、陽極酸化処理後の洗浄性、短時間処理性などの観点からもっとも好ましい方法である。アルカリ溶液を用いる方法は、表面に残存するアルカリ溶液を水洗除去するのに長時間を要し、その上、十分除去しても優れたレトルト処理後の密着性が得られず、好ましくない。また交流電解による方法は長時間を要し、本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を高速連続生産するのに適していない。
- 陽極酸化処理に用いられる酸溶液の酸濃度は10～200 g/lの範囲が好ましい。10 g/l未満では処理液の電導性が低く、処理電流密度をあげることがむずかしく、所定の膜厚の陽極酸化皮膜の形成に長時間を要し、連続高速生産性の点から好ましくない。また、200 g/lを越えると、連続的に処理されるアルミニウム合金板が持ち出す量が増加し、経済的に好ましくない。また、液温は30～80℃の範囲が好ましい。電解や攪拌等により発熱するので、30℃未満にするには冷却が必要であり、この冷却は、コストアップの一因であるだけでなく、均一な陽極酸化皮膜が形成されにくくなる。液温が80℃を越えると、連続操業には処理液の加熱が必要であり、加熱に要す費用が増加し、経済的に不利であるだけでなく、設備等の腐食を促進される恐れがあり、かつミストの発生も多

く、作業環境の面からも好ましくない。

- 陽極酸化皮膜の形成に適用される陽極電流密度は $2.5 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ の範囲が好ましく、 $3 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ の範囲がより好ましい。 5 A/dm^2 未満では陽極酸化皮膜の形成に長時間を要し、生産性の点から好ましくないだけでなく、
- 5 均一な薄い陽極酸化皮膜が形成されにくい。また、 50 A/dm^2 を越えると電解電圧が高くなりすぎ、反応熱による「焼け」などの外観むらが発生しやすく、均一で薄い陽極酸化皮膜が形成されず好ましくない。さらに電解時間は形成される陽極酸化皮膜の厚さおよび電流密度に依存し、高電流密度であれば、短時間の電解で十分であり、工業的には $0.1 \text{ 秒} \sim 2 \text{ 秒}$ 程度で十分である。
- 10 陽極酸化皮膜処理の代わりに水和酸化物皮膜を形成させる処理の場合には、酸溶液で処理されたアルミニウム合金板を 60°C 以上の温水、沸騰水あるいは水蒸気を使用して表面処理を施す。水和酸化物皮膜中へのCa、K、SiおよびFeなどの不純物の混入は熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の加工密着性を低下させるため、使用する水は純水および純水の水蒸気が好適であり、 30 秒 以内の短
- 15 時間の浸漬処理、スプレー処理あるいは水蒸気吹き付け処理法により、 $2 \sim 20 \text{ nm}$ の薄い均一な水和酸化物皮膜を形成させる。好ましくは 15 秒 以内に $2 \sim 10 \text{ nm}$ の水和酸化物皮膜を形成させた方が熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の加工密着性が良い。なお、水温が 60°C 未満では水和酸化物の生成反応が十分に起こらず、好ましくは 80°C 以上の水温がより適当である。もちろん、使用する温
- 20 水および水蒸気の温度と処理時間の間には相関があり、同じ厚さの水和酸化物皮膜を形成させるのであれば、温度が高くなればなるほど、処理時間は短くて良い。なお、水和酸化物皮膜形成処理槽後の水洗槽は省略してもかまわない。

- 本発明において、アルミニウム合金板に積層される熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、
- 25 リカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、アクリル樹脂の1種あるいは2種以上の共重合樹脂、2種以上の樹脂をブレンドした複合樹脂があげられる。これらの熱可塑性樹脂は、耐熱性、耐食性、加工性、接着性などそれぞれ異なる特徴を有するが、その目的とする用途に応じ選択されるべきである。特に、絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工が施され

る缶のような厳しい加工性が要求される用途には、ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレンテレフタレート単位を主体とした共重合ポリエステル樹脂、ブチレンテレフタレート単位を主体としたポリエステル樹脂およびこれらの樹脂をブレンドした複合樹脂を用いることが好ましく、二軸配向したこれらのポリエステル樹脂フィルムを用いることがより好ましい。さらに、耐衝撃加工性が要求される場合には、上記のポリエステル樹脂にビスフェノール A ポリカーボネート樹脂をブレンドした複合樹脂、あるいは上記のポリエステル樹脂を上層、下層とし、上記のポリエステル樹脂にビスフェノール A ポリカーボネート樹脂をブレンドした複合樹脂あるいはビスフェノール A ポリカーボネート樹脂を中間層とした多層樹脂が好ましい。

また、これらの熱可塑性樹脂のアルミニウム合金板への密着性が十分でない場合、あるいは熱可塑性樹脂層単独では十分な耐食性を確保できない場合には、熱硬化性接着剤、例えばフェノールーエポキシ系接着剤をアルミニウム合金板表面に塗布した後、熱可塑性樹脂を積層するか、あるいは用いる熱可塑性樹脂フィルムの接着面に予め塗布するなどの方法が必要である。しかし、この接着剤を用いる方法はコストアップにもなり、また用いる接着剤中の有機溶剤による環境汚染に対する対策も必要となり、やむを得ない場合を除き適用すべきでない。

つぎに、積層される熱可塑性樹脂層の厚さも、要求される特性を考慮し決定すべきであるが、一般に、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。厚さが $5 \mu\text{m}$ 未満の熱可塑性樹脂層の形成は、フィルム積層法、溶融樹脂押し出し積層法、いずれの方法でも作業性が著しく低下するとともに、ピンホールが発生しやすく、十分な加工耐食性が得られない。一方、 $50 \mu\text{m}$ を越えると、熱可塑性樹脂層の形成は、一般的に用いられている塗料と比較し、経済的でない。また、これらの熱可塑性樹脂には必要に応じ、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、顔料、滑剤、腐食防止剤などのような添加剤を加えても支障をきたすことはない。

ついで、熱可塑性樹脂の積層方法について説明する。熱可塑性樹脂の積層は上記の熱可塑性樹脂を溶融押し出しし、アルミニウム合金板に積層する方法、上記の熱可塑性樹脂フィルムを熱溶融により積層する方法いずれの公知の方法も適用

できる。また、両者を併用することも可能である。溶融押し出し積層法は積層速度を高速化することがむずかしいが、アルミニウム合金板に熱可塑性樹脂を積層し、連続的に深絞りする缶の製造工程における前工程としては製缶速度とも適合し、かつ樹脂ペレットの溶融押し出しで積層できるので、コスト面にも利点がある方法である。熱可塑性樹脂フィルムを熱溶融で積層する方法は樹脂ペレットを溶融押し出し成形したフィルムを用いるので、アルミニウム合金板に連続的に高速で積層することができ、かつ積層される熱可塑性樹脂層の厚さも均一であり、高速大量生産に適した方法である。

さらに、本発明の製造方法で得られる熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板においては、アルミニウム合金板表面と積層される熱可塑性樹脂層との間に、エポキシ・フェノール系等の熱硬化性プライマーを介在させることも可能であるが、このプライマーの介在はコストアップともなり、より厳しい腐食性を有する内容物を充填される缶内面用のアルミニウム合金板のように、より優れた耐食性が要求される場合にのみ適用されることが好ましい。この熱硬化性プライマーを適用する場合、熱硬化性樹脂プライマーをアルミニウム合金板に塗布した後、熱可塑性樹脂を上記の方法で積層しても、熱可塑性樹脂フィルムのアルミニウム合金板と接する面に塗布したフィルムを積層してもよい。

ついで、アルカリ溶液処理槽、水洗槽、酸溶液処理槽、水洗槽、陽極酸化処理槽、水洗槽、乾燥装置および熱可塑性樹脂積層設備を順次直列に配設した構成にした場合について説明する。直列に配置した設備構成の場合には、ライン入り側のペイオフリール設備とライン出側のアルミニウム合金板を巻き取るテンションリール設備が、一設備ずつで良いという経済的な面がある。さらに、陽極酸化処理後、熱可塑性樹脂層を被覆するまでの待ち時間が極端に長くなると、アルミニウム合金板表面の雰囲気中からの汚れ物質（コンタミ）による汚染、変質が問題になるが、上記設備を直列に配置したことにより、陽極酸化処理後、熱可塑性樹脂層を被覆するまでの待ち時間が無くなり、熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の特性が安定する。同様に、陽極酸化処理槽に代わり、水和酸化皮膜形成処理槽を配設した場合も、同様な理由により熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の特性が安定する。なお、水和酸化皮膜形成処理槽と乾燥装置との間の水洗槽は省

略してもかまわない。

以下、本発明について、実施例と比較例により具体的に説明する。

(実施例)

実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 5

- 5 本発明の実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 5 として、板厚 0.26 mm のアルミニウム合金板 (JIS 3004 相当) を表 1 に示す条件でアルカリ溶液による処理、水洗、酸溶液による処理、水洗後、表 2 に示す条件で陽極酸化処理あるいは水和酸化皮膜形成処理を順次施した後、水洗、乾燥した。陽極酸化処理前、あるいは水和酸化皮膜形成処理前のアルミニウム合金板の表面状態、すなわち微細
- 10 孔の最大直径、最小直径、平均直径、最大深さ、孔占有面積率および比表面積増加率を、原子間力顕微鏡および画像解析装置で任意の 5 点を選び、測定した。この表面処理されたアルミニウム合金板を 240℃ に加熱し、その両面にポリエチレンテレフタレート 85 モル%、ポリエチレンイソフタレート 12 モル% からなる二軸延伸した共重合ポリエステル樹脂フィルム (缶内面となる面: 厚さ 25 μ m、缶外面となる面: 厚さ 15 μ m) を同時に積層し、直ちに水中に浸漬、急冷した。乾燥後、その両面にパラフィン系ワックスを約 50 mg/m² 塗布し、以下に示す成形加工を施した。まず、直径 160 mm のブランクに打ち抜き後、缶径が 100 mm の絞り缶とした。ついで再絞り加工により、缶径 80 mm の再絞り缶とした。この再絞り缶を複合加工により、ストレッチ加工と同時にしごき加工を行い、缶径 66 mm の絞りしごき缶とした。この複合加工において、缶の上
- 15 端部となる再絞り加工部としごき加工部間の間隔は 20 mm、再絞りダイスの肩アールは板厚の 1.5 倍、再絞りダイスとポンチのクリアランスは板厚の 1.0 倍、しごき加工部のクリアランスは元板厚の 50% となる条件で行った。ついで、公知の方法で缶上端をトリミングし、ネックイン加工、フランジ加工を施した。
- 20 得られた缶体の缶壁の破断率、缶外面の状態、缶内面の金属露出、アルミニウム合金板と積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性およびレトルト処理後の熱可塑性樹脂層の密着性を以下に示す基準で評価した。その評価結果を表 3 に示した。なお、缶内面の金属露出はエナメルレータ値 (ERV) 測定法により求めた。すなわち、得られた缶体に 3% 食塩水を入れ、ステンレス棒を陰極として浸漬す
- 25

る。さらに缶体を陽極として、両極間に約6.3Vの電圧を印加する。この時、熱可塑性樹脂層の下のアリミニウム合金板が少しでも露出していると、両極間に電流が流れる。その電流値をERV値とし、缶内面の金属露出を評価した。A) 缶壁の破断率

5 ◎: 0%, ○: 10%未満、△: 10%以上、30%未満、×: 30%以上

B) 缶内面の金属露出(エナメルレーター値[ERV: mA]で評価)

◎: 0以上0.05mA未満、○: 0.05以上0.5mA未満、

△: 0.5以上5.0mA未満、×: 5mA以上

C) 積層された樹脂層の加工密着性(ネックイン加工後の剥離程度で評価)

10 ◎: まったく剥離なし、○: わずかに剥離するが、実用上問題なし、

△: かなり剥離、×: 缶上部全体が剥離。

D) レトルト処理後の積層された樹脂層の密着性

得られた缶体をレトルト釜中に温度130℃、圧力1.6kg/cm²で30分放置後、取り出し、樹脂層の剥離状態を評価した。

15 ◎: まったく剥離なし、○: わずかに剥離するが実用上問題なし、

△: かなり剥離、×: 缶上部全体が剥離。

なお、実施例1~10および比較例1~5の詳細な処理条件および結果は表1~3に記載したとおりである。実施例1~6は、アルカリ水溶液(NaOH)と酸水溶液(H₂SO₄)での処理を同じにし、アルミニウム合金板の表面状態を同一にしたものに、実施例1~3が異なる陽極酸化処理、実施例4~6が異なる水和酸化皮膜形成処理を施した。陽極酸化皮膜の厚さが2nmの実施例1に比較すると、5nmの実施例2は、(D)のレトルト処理後の積層された樹脂層の密着性がより向上した。しかし、10nmの実施例3では再び低下した。同様に、水和酸化皮膜の厚さが2nmの実施例4に比較すると、10nmの実施例5はレトルト処理後の積層された樹脂層の密着性がより向上した。しかし、20nmの実施例6では再び低下した。これは、陽極酸化皮膜および水和酸化皮膜の厚さが2nmでは処理皮膜が薄いため、また、各々10nmおよび20nmと厚い場合には、処理皮膜中にクラックが入りやすくなったため、レトルト処理後の積層された樹脂層の密着性が実用レベルの下限であったと考えられる。

実施例 7 はアルカリ水溶液と酸水溶液での処理量および陽極酸化皮膜の厚さを薄くしたものであり、微細孔の形成量が少なく、比表面積増加率も低い値であり、レトルト特性も含めて缶体の特性は実用レベルの下限であった。実施例 8 ~ 10 はアルカリ水溶液および酸水溶液で種々の処理を行い、さらに種々の陽極酸化処理および水和酸化皮膜形成処理を施したものであり、全ての実施例において、レトルト処理後の積層された樹脂層の密着性が向上した。

比較例 1 は、酸水溶液での処理を省略したものであり、アルカリ水溶液で処理後、密着性の悪いスマットが表面に綿状に残存しており、水和酸化皮膜形成処理前の表面の凹凸は激しいが、微細孔は認められなかった。なお、スマットが残存する表面へ水和酸化皮膜形成処理が行われるため、形成した水和酸化皮膜は不均一であり、密着性および表面状態は悪く、缶体の特性は不十分であった。比較例 2 はアルカリ水溶液での処理を省略したものであり、溶解速度の速いアルカリ水溶液での処理により表面の油分および酸化皮膜を除去していないために、微細孔が形成し難く、場所により孔の形成量の差が大きく、均一性に劣る表面に陽極酸化皮膜処理を施した後、積層された樹脂層がネックイン加工後に剥離しており、加工密着性が劣っていた。比較例 3 はアルカリ水溶液および酸水溶液での処理後に陽極酸化処理および水和酸化皮膜形成処理を省略したものであり、積層された樹脂層の加工密着性は十分であったものの、レトルト処理後の密着性が十分でなかった。比較例 4 は陽極酸化皮膜層の厚さを 16 nm と厚くしたものであり、加工時に陽極酸化皮膜にクラックが発生しており、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性が低下するだけでなく、レトルト特性も劣っていた。同様に、比較例 5 は水和酸化皮膜層の厚さを 30 nm と厚くしたものであり、加工時に水和酸化皮膜にクラックが発生しており、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性が低下するだけでなく、レトルト特性も劣っていた。

実施例 11 ~ 20 および比較例 6 ~ 10 として、板厚 0.26 mm のアルミニウム合金板 (JIS 5052 相当) を、表 1 に示す条件でアルカリ溶液による処理、水洗、酸溶液による処理、水洗後、表 2 に示す条件で陽極酸化処理あるいは水和酸化皮膜形成処理を順次施し、水洗、乾燥した。実施例 1 と同様に微細孔の状態を測定した。この表面処理されたアルミニウム合金板を 235℃ に加熱し、

実施例 11～19 および比較例 6～10 については、缶内面となる面に上層がポリエチレンテレフタレート 88 モル%、ポリエチレンイソフタレート 12 モル% からなる厚さ 15 μm の共重合ポリエステル樹脂、下層がポリエチレンテレフタレート 94 モル%、ポリエチレンイソフタレート 6 モル% からなる共重合ポリエステル樹脂 45 重量% にポリブチレンテレフタレート 55 重量% をブレンドした
5 ポリエステル樹脂からなる二層の二軸延伸ポリエステルフィルム（厚さ：10 μm ）を積層した。実施例 20 については、缶内面となる面の
上層および下層をポリエチレンテレフタレート 88 モル%、ポリエチレンイソフタレート 12 モル% からなる二軸延伸した共重合ポリエステル樹脂フィルムとし、中間層として
10 ポリエチレンテレフタレート 94 モル%、ポリエチレンイソフタレート 6 モル% からなる共重合ポリエステル樹脂 45 重量% に、ビスフェノール A ポリカーボネート樹脂 55 重量% をブレンドした
ポリエステル樹脂をはさんだ三層構造のフィルム（上層、中間層、下層の厚さ：各々 10 μm ）を積層した。缶外面となる面には
実施例 11～20 および比較例 6～10 の全てにおいて、実施例 1 と同じ二軸延
15 伸フィルムを同時に積層し、直ちに水中に浸漬、急冷した。乾燥後、実施例 1 などと同じ条件で成形加工した。得られた缶体の特性も実施例 1 などと同様な方法
で評価した。その結果を表 4 に示した。

なお、実施例 11～20 および比較例 6～10 の詳細な処理条件および結果は表 1、2、4 に記載したとおりである。実施例 11～16 はアルカリ水溶液（NaOH）と酸水溶液（ H_2SO_4 ）での処理を同じにし、アルミニウム合金板の表面状態を同一にしたものに、実施例 11～13 は異なる陽極酸化処理、実施例 14～16 は異なる水和酸化皮膜形成処理を施した。陽極酸化皮膜の厚さが 2 nm の実施例 11 に比較すると、5 nm の実施例 12 の方がレトルト処理後の積層された樹脂層の密着性がより向上した。しかし、10 nm の実施例 13 では再び低下した。同様に、水和酸化皮膜の厚さが 2 nm の実施例 14 に比較すると、10 nm の実施例 15 の方がレトルト処理後の積層された樹脂層の密着性がより向上した。しかし、20 nm の実施例 16 では再び低下した。実施例 17 はアルカリ水溶液と酸水溶液での処理量および陽極酸化皮膜の厚さを薄くしたものであり、微細孔の形成量が少なく、比表面積増加率も低い値であり、レトルト特性も含め

て缶体の特性は実用レベルの下限であった。実施例 18～20 はアルカリ水溶液および酸水溶液で種々の処理を行い、さらに種々の陽極酸化処理および水和酸化皮膜形成処理を施したものであり、全ての実施例において、レトルト処理後の積層された樹脂層の密着性が向上した。

- 5 比較例 6 は、酸水溶液での処理を省略したものであり、アルカリ水溶液で処理後、密着性の悪いスマットが表面に綿状に残存しており、水和酸化皮膜形成処理前の表面の凹凸は激しいが、微細孔は認められなかった。なお、スマットが残存する表面へ水和酸化皮膜形成処理が行われるため、形成した水和酸化皮膜は不均一であり、密着性および表面状態は悪く、缶体の特性は不十分であった。比較例
- 10 7 はアルカリ水溶液での処理を省略したものであり、溶解速度の速いアルカリ水溶液での処理により表面の油分および酸化皮膜を除去していないために、微細孔が形成し難く、場所により孔の形成量の差が大きく、均一性に劣る表面に陽極酸化皮膜処理を施した後、積層された樹脂層がネックイン加工後に剥離しており、加工密着性が劣っていた。比較例 8 はアルカリ水溶液および酸水溶液での処理後
- 15 に陽極酸化処理および水和酸化皮膜形成処理を省略したものであり、積層された樹脂層の加工密着性は十分であったものの、レトルト処理後の密着性が十分でなかった。比較例 9 は陽極酸化皮膜層の厚さを 16 nm と厚くしたものであり、加工時に陽極酸化皮膜にクラックが発生しており、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性が低下するだけでなく、レトルト特性も劣っていた。同様に、比較例
- 20 10 は水和酸化皮膜層の厚さを 30 nm と厚くしたものであり、加工時に水和酸化皮膜にクラックが発生しており、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性が低下するだけでなく、レトルト特性も劣っていた。

表 1

実施例 1 ～ 20 および比較例 1 ～ 10 のアルカリ処理および酸処理条件

	アルカリ溶液による処理条件			酸水溶液による処理条件		
	濃 度 (g/l)	温 度 (℃)	処理時間 (秒)	濃 度 (g/l)	温 度 (℃)	処理時間 (秒)
実施例 1. 11	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
実施例 2. 12	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
実施例 3. 13	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
実施例 4. 14	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
実施例 5. 15	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
実施例 6. 16	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
実施例 7. 17	KOH 150	45	5	HNO ₃ 50	30	3
実施例 8. 18	Na ₂ SiO ₃ 60	45	20	HCl 50	45	20
実施例 9. 19	NaOH 50	60	15	H ₂ SO ₄ 15	15	15
実施例 10. 20	Na ₂ CO ₃ 100	80	3	HCl 20	25	10
比較例 1. 6	NaOH 50	50	20	酸溶液による処理省略		
比較例 2. 7	アルカリ溶液による処理省略			H ₂ SO ₄ 15	15	30
比較例 3. 8	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
比較例 4. 9	NaOH 100	60	10	H ₂ SO ₄ 100	35	10
比較例 5. 10	NaOH 100	60	10	H ₂ SO ₄ 100	35	10

表2

実施例1～20および比較例1～10の陽極酸化処理および水和酸化皮膜形成
処理条件

	濃度 (g/l)	温度 (℃)	電流 密度 (A/dm ²)	陽極酸化皮膜お よび水和酸化皮 膜の厚さ(nm)
実施例1. 9	H ₃ PO ₄ 30	40	5	2
実施例2. 10	H ₂ SO ₄ 100	50	10	5
実施例3. 11	H ₂ SO ₄ 200	60	20	10
実施例2. 10	温水(純水)	60	—	2 *
実施例3. 11	温水(純水)	80	—	10 *
実施例4. 12	沸騰水(純水)	100	—	20 *
実施例5. 13	酒石酸 50	55	8	2
実施例6. 14	シュウ酸 40	60	30	8
実施例7. 15	クエン酸 100	55	15	5
実施例8. 16	水蒸気吹き付け	130	—	10 *
比較例1. 6	温水(純水)	90	—	5 *
比較例2. 7	H ₂ SO ₄ 150	50	10	8
比較例3. 8	陽極酸化処理あるいは水和酸化皮膜処理省略			
比較例4. 9	Na ₂ CO ₃ 50	40	10	16
比較例5. 10	沸騰水(純水)	100	—	30 *

*) 水和酸化皮膜処理皮膜の厚さ

表 3

実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 5 の表面状態および特性

	形成された微細孔の状態				缶体の特性			
	最大直径 (最小直径) n m	最大深さ (平均直径) n m	微細孔 占有 面積率 %	比表面積 増加率 %	A	B	C	D
実施例 1	1200 (75)	500 (575)	80	18	◎	◎	◎	○
実施例 2	1200 (75)	500 (575)	80	18	◎	◎	◎	◎
実施例 3	1200 (75)	500 (575)	80	18	◎	◎	◎	○
実施例 4	1200 (75)	500 (575)	80	18	◎	◎	◎	○
実施例 5	1200 (75)	500 (575)	80	18	◎	◎	◎	◎
実施例 6	1200 (75)	500 (575)	80	18	◎	◎	◎	○
実施例 7	500 (50)	200 (280)	10	3	○	○	○	○
実施例 8	3000 (150)	950 (900)	90	29	○	○	○	◎
実施例 9	900 (75)	350 (430)	42	12.5	◎	◎	◎	◎
実施例 10	1500 (100)	700 (625)	30	9.8	○	◎	○	◎
比較例 1	— (—)	1200 (—)	—	32	×	×	×	×
比較例 2	450 (50)	150 (300)	7.5	2.8	○	○	△	○
比較例 3	1200 (75)	500 (575)	80	18	◎	◎	◎	△
比較例 4	1700 (125)	800 (690)	88	28	○	○	△	△
比較例 5	1700 (125)	800 (690)	88	28	○	○	△	△

表 4

実施例 11 ~ 20 および比較例 6 ~ 10 の表面状態および特性

	形成された微細孔の状態				伍体の特性			
	最大直径 (最小直径) n m	最大深さ (平均直径) n m	微細孔 占有 面積率 %	比表面積 増加率 %	A	B	C	D
実施例 11	1250 (100)	600 (600)	85	20	◎	◎	◎	○
実施例 12	1250 (100)	600 (600)	85	20	◎	◎	◎	◎
実施例 13	1250 (100)	600 (600)	85	20	◎	◎	◎	○
実施例 14	1250 (100)	600 (600)	85	20	◎	◎	◎	○
実施例 15	1250 (100)	600 (600)	85	20	◎	◎	◎	◎
実施例 16	1250 (100)	600 (600)	85	20	◎	◎	◎	○
実施例 17	550 (75)	250 (290)	12	5	○	○	○	○
実施例 18	3000 (150)	1000 (900)	95	30	○	○	○	◎
実施例 19	1500 (100)	600 (625)	45	13.5	◎	◎	◎	◎
実施例 20	1750 (125)	750 (690)	33	9.9	○	◎	○	◎
比較例 6	— (—)	1300 (—)	—	35.5	×	×	×	×
比較例 7	450 (50)	150 (300)	7.5	2.8	○	○	△	○
比較例 8	1250 (100)	600 (600)	85	20	◎	◎	◎	△
比較例 9	1900 (125)	900 (720)	90	29	○	○	△	△
比較例 10	1900 (125)	900 (720)	90	29	○	○	△	△

産業上の利用可能性

- 本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム板の製造方法は環境汚染防止、高速生産性、コスト削減の観点から優れた方法であり、得られる熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板は厳しい成形加工を施しても積層された熱可塑性樹脂層は剥離する
- 5 ることもなく、その上レトルト処理を施しても剥離しない優れた加工密着性、耐食性を有しており、工業的な価値は極めて大きい。

請 求 の 範 囲

1. 基板となるアルミニウム合金板を、アルカリ溶液で処理し、続いて酸溶液で処理し、その表面状態を比表面積増加率が3～30%であるようにし、ついで
5 陽極酸化処理を施し、さらにその基板の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂を積層してなる熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
2. 前記陽極酸化処理により形成される酸化皮膜の厚さが2～10nmである、請求項1記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
3. 基板となるアルミニウム合金板を、アルカリ溶液で処理し、続いて酸溶液
10 で処理し、その表面状態を比表面積増加率が3～30%であるようにし、ついで、60℃以上の温水、沸騰水又は水蒸気による水和酸化皮膜形成処理を施し、さらにその基板の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂を積層してなる熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
4. 前記水和酸化皮膜形成処理により形成される水和酸化皮膜の厚さが2～2
15 0nmである、請求項3記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
5. 前記酸溶液による処理後のアルミニウム合金板の表面に微細孔が形成されており、その微細孔の、直径が50～3000nm、最大深さが1000nm以下であり、微細孔の占有面積率が10～95%である、請求項1～4のいずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
6. 前記微細孔が、平均直径：200～900nm、深さ：直径の1/2よりも浅く、アルミニウム合金表面から板厚方向に形成されていることを特徴とする
20 請求項5の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
7. 請求項1～6のいずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する方法において、基板となるアルミニウム合金板を、主成分として、アルカリ
25 リ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩およびホウ酸塩の中から選ばれた1種または2種以上を10～200g/1含んだアルカリ溶液で処理し、続いて、主成分として、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、カルボン酸およびオキシカルボン酸の中から選ばれた1種または2種以上を10～300g/1含んだ酸溶液で処理する熱可塑性樹脂被覆アルミニウム

合金板の製造方法。

8. 請求項1、2、5、6のいずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する方法において、前記酸処理後のアルミニウム合金板を、主成分として、10～100g/lの硫酸、リン酸、カルボン酸およびオキシカルボン酸
5 の中から選ばれた1種または2種以上含む酸性溶液を用いて、温度30～80℃、電流密度2.5～50 A/dm²の条件で陽極酸化処理する、熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法。

9. 請求項1～6のいずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する方法において、前記アルカリ溶液による処理が、アルカリ溶液への浸漬処
10 理又はそのアルカリ溶液のスプレー処理であり、前記酸溶液による処理が、酸溶液への浸漬処理又は酸溶液のスプレー処理である熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法。

10. 前記カルボン酸がシュウ酸又は酢酸であり、オキシカルボン酸がクエン酸、酒石酸又は乳酸である請求項7又は8記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム
15 合金板の製造方法。

11. 前記熱可塑性樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート単位を主体とする共重合ポリエステル樹脂、ブチレンテレフタレート単位を主体としたポリエステル樹脂、あるいはこれらのポリエステル樹脂をブレンド
20 および／又は多層化した複合樹脂である請求項1～6のいずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。

12. 請求項1～6のいずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板において、前記被覆樹脂が、上層及び下層がポリエステル樹脂であり、中間層が、ポリエステル樹脂にビスフェノールAポリカーボネート樹脂をブレンドした複合樹脂であるか、又はビスフェノールAポリカーボネート樹脂とした
25 多層樹脂である熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。

13. 請求項1、2、5、6いずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する装置であって、
アルカリ溶液処理槽、水洗槽、酸溶液処理槽、水洗槽、陽極酸化処理槽、水洗槽、乾燥装置及び熱可塑性樹脂積層設備を直列に配設したことを特徴とする熱可塑性

樹脂被覆アルミニウム合金板製造装置。

- 1 4. 請求項 3 ～ 6 のいずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する装置であって、アルカリ溶液処理槽、水洗槽、酸溶液処理槽、水洗槽、水和酸化皮膜形成処理槽、乾燥装置および熱可塑性樹脂積層設備を直列に配設したことを特徴とする熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造装置。
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-227723, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), October 6, 1987 (06. 10. 87) (Family: none)	1 - 14
A	JP, 7-90606, A (Kawasaki Steel Corp., The Furukawa Electric Co., Ltd.), April 4, 1995 (04. 04. 95) (Family: none)	1 - 14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 30, 1997 (30. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

July 8, 1997 (08. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ B32B 15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ B32B 15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年
日本国公開実用新案公報 1971-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P. 62-227723, A (日立化成工業株式会社) 6. 10月. 1987 (06. 10. 87)、(ファミリーなし)	1-14
A	J P. 7-90606, A (川崎製鉄株式会社、古川電気工業株式会社) 4. 4月 . 1995 (04. 04. 95)、(ファミリーなし)	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 06. 97

国際調査報告の発送日

08.07.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鴨野 研一

印

4 F

7148

電話番号 03-3581-1101 内線 3431

THIS PAGE BLANK (USPTO)